PCT/JP2004/009224

# 日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

26.07.2004

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application:

2003年12月25日

出 願 番 号 Application Number:

特願2003-429203

REC'D 16 SEP 2004

[ST. 10/C]:

[JP2003-429203]

WIPO

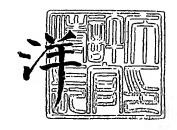
出 願 人 Applicant(s):

大日本インキ化学工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 9月 3日

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office ·) · [1]



【書類名】 特許願 【整理番号】 PX030455 【あて先】 特許庁長官殿 【国際特許分類】 C09B 67/20 【発明者】 千葉県佐倉市弥勒町52-1ハイホーム佐倉2-101 【住所又は居所】 【氏名】 保坂 正喜 【発明者】 【住所又は居所】 茨城県鹿嶋市宮中5279-17 【氏名】 武井 俊夫 【特許出願人】 【識別番号】 000002886 【氏名又は名称】 大日本インキ化学工業株式会社 【代理人】 【識別番号】 100088764 【弁理士】 【氏名又は名称】 高橋 勝利 【電話番号】 03-5203-7758 【先の出願に基づく優先権主張】 【出願番号】 特願2003-182574 【出願日】 平成15年 6月26日 【先の出願に基づく優先権主張】 【出願番号】 特願2003-329835 【出願日】 平成15年 9月22日 【手数料の表示】 【予納台帳番号】 008257 【納付金額】 21,000円 【提出物件の目録】 【物件名】 特許請求の範囲 1 【物件名】 明細書 1 図面 1 【物件名】

要約書 1 0214178

【物件名】

【包括委任状番号】

### 【書類名】特許請求の範囲

#### 【請求項1】

一般式(1)で表されるベンツイミダゾロン化合物。

#### 【化1】

$$\begin{array}{c|c}
R_1 & H & COOCH_3 & R_3 \\
\hline
N & H_3COOC & H & R_4
\end{array}$$
(1)

(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  および $R_4$  はそれぞれ独立して水素原子、炭素数が $1\sim5$ のアルキル基、または炭素数が $1\sim5$ のアルコキシル基を表す。)

#### 【請求項2】

一般式(1) における $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  および $R_4$  が水素である式(2) で表される請求項1記載のベンツイミダゾロン化合物。

### 【化2】

$$\begin{array}{c|c}
H & H & COOCH_3 & H \\
\hline
H & H_3COOC & H & H
\end{array}$$
(2)

### 【請求項3】

請求項1または2記載のベンツイミダゾロン化合物を含有する着色剤。

### 【請求項4】

式 (2) で表される請求項 2 記載の化合物であって、 $Cu-K\alpha$ 特性 X 線に対するブラッグ角 2  $\theta$  が 9. 9 ± 0. 2°、12. 8 ± 0. 2°、15. 0 ± 0. 2°及び 25. 0 ± 0. 2°に回折ピークを有する着色剤(A)。

#### 【請求項5】

式 (2) で表される請求項 2 記載の化合物であって、 $Cu-K\alpha$ 特性 X 線に対するブラッグ角 2  $\theta$  が 1 4.3 ± 0.2°、16.6 ± 0.2°、24.2 ± 0.2°及び 2 4.8 ± 0.2°に回折ピークを有する着色剤(B)。

#### 【請求項6】

式(2)で表される請求項2記載の化合物であって、 $Cu-K\alpha$ 特性X線に対するブラッグ角2 $\theta$ が9.9±0.2°、14.3±0.2°、16.3±0.2°、24.5±0.2°及び26.0±0.2°に回折ピークを有する着色剤(C)。

#### 【請求項7】

式 (2) で表される請求項 2 記載の化合物であって、 $Cu-K\alpha$ 特性 X線に対するブラッグ角 2  $\theta$  が 1 2. 8 ± 0. 2°、15. 8 ± 0. 2°、25. 0 ± 0. 2°及び 26. 5 ± 0. 2°に回折ピークを有する着色剤(D)。

### 【請求項8】

請求項3~7のいずれかに記載の着色剤を含有する着色剤組成物。

【書類名】明細書

【発明の名称】ベンツイミダゾロン化合物及び着色剤

### 【技術分野】

[0001]

本発明は、新規ベンツイミダゾロン化合物に関する。

#### 【背景技術】

[0002]

ベンツイミダゾロン基を有するベンツイミダゾロン化合物として、例えば式 (3)

[0003]

【化1】

や式 (4)

[0004]

【化2】

$$\begin{array}{c|c}
COOH & O & CH_3 \\
N & N & N & N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
H \\
N & O \\
N & N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
H \\
N & O \\
N & N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
H \\
N & O \\
N & N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
H \\
N & O \\
N & N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
H \\
N & O \\
N & N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
H \\
N & O \\
N & N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
H \\
N & O \\
N & N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
H \\
N & O \\
N & N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
H \\
N & O \\
N & N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
H \\
N & O \\
N & N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
H \\
N & O \\
N & N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
H \\
N & O \\
N & N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
H \\
N & O \\
N & N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
H \\
N & O \\
N & N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
H \\
N & O \\
N & N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
H \\
N & O \\
N & N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
H \\
N & O \\
N & N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
H \\
N & O \\
N & N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
H \\
N & O \\
N & N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
H \\
N & O \\
N & N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
H \\
N & O \\
N & N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
H \\
N & O \\
N & N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
H \\
N & O \\
N & N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
H \\
N & O \\
N & N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
H \\
N & O \\
N & N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
H \\
N & O \\
N & N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
H \\
N & O \\
N & N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
H \\
N & O \\
N & N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
H \\
N & O \\
N & N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
H \\
N & O \\
N & N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
H \\
N & O \\
N & N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
H \\
N & O \\
N & N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
H \\
N & O \\
N & N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
H \\
N & O \\
N & N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
H \\
N & O \\
N & N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
H \\
N & O \\
N & N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
H \\
N & O \\
N & N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
H \\
N & O \\
N & N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
H \\
N & O \\
N & N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
H \\
N & O \\
N & N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
H \\
N & O \\
N & N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
H \\
N & O \\
N & N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
H \\
N & O \\
N & N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
H \\
N & O \\
N & N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
H \\
N & O \\
N & N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
H \\
N & O \\
N & N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
H \\
N & O \\
N & N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
H \\
N & O \\
N & N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
H \\
N & O \\
N & N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
H \\
N & O \\
N & N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
H \\
N & O \\
N & N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
H \\
N & O \\
N & N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
H \\
N & O \\
N & N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
H \\
N & O \\
N & N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
H \\
N & O \\
N & N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
H \\
N & O \\
N & N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
H \\
N & O \\
N & N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
H \\
N & O \\
N & N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
H \\
N & O \\
N & N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
H \\
N & O \\
N & N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
H \\
N & O \\
N & N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
H \\
N & O \\
N & N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
H \\
N & O \\
N & N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
H \\
N & O \\
N & N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
H \\
N & O \\
N & N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
H \\
N & O \\
N & N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
H \\
N & O \\
N & N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
H \\
N & O \\
N & N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
H \\
N & O \\
N & N
\end{array}$$

で表される化合物が顔料として知られている(非特許文献 1 参照)。これらの顔料は、その骨格中にナフタレン環を有する場合、赤色、紫色、茶色の色相(例示した式 (3) の化合物は赤色)となることが知られている。また、ナフタレン環を有しない場合、黄色から燈色の色相(例示した式 (4) の化合物は黄色)となることが知られている。また、同一の骨格で赤色、黄色、赤紫色、青み赤色の異なる色相を有するベンツイミダゾ

ロン顔料は知られていない。

[0005]

一方、一般的に塗料やインキでは、所望の色相を得る目的で、骨格の異なる異種顔料を 混合して調色を行う。その際、顔料の凝集による色別れ現象が生じ、しばしば目的の色相 が得られないことが問題であった。

[0006]

【非特許文献1】W. Herbst, K. Hunger著「Industrial Organic Pigments Second Edition」VCH Ve rlagsgesellschaft mbH、1997年、p. 345-370

#### 【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

[0007]

本発明の課題は、新規ベンツイミダゾロン化合物を提供すること、及び該化合物を着色剤として提供することにある。

【課題を解決するための手段】

[0008]

本発明者らは、鋭意検討した結果、一般式 (1)

[0009]

【化3】

$$\begin{array}{c|c}
R_1 \\
N \\
N \\
R_2
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
H_3COOC \\
H
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
H_3COOC
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
H_3COOC$$

$$\begin{array}{c}
H_3COOC
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
H_3COOC$$

$$\begin{array}{c}
H_3COOC$$

$$\begin{array}{c}
H_3COOC
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
H_3COOC$$

$$\begin{array}{$$

(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  および $R_4$  はそれぞれ独立して水素原子、炭素数が $1\sim5$ のアルキル基、または炭素数が $1\sim5$ のアルコキシル基を表す。)で表される新規なベンツイミダゾロン化合物を合成することができた。該化合物は、他の着色剤の中間体として、また自らが着色剤として有用である化合物である。

すなわち本発明は、一般式 (1)

【0010】 【作4】

$$\begin{array}{c|c} R_1 \\ \hline \\ R_2 \\ \hline \\ H_3COOC \\ \end{array} \begin{array}{c} H \\ \hline \\ R_4 \\ \end{array} \begin{array}{c} COOCH_3 \\ \hline \\ R_4 \\ \end{array} \begin{array}{c} R_3 \\ \hline \\ R_4 \\ \end{array} \begin{array}{c} (1)$$

(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  および $R_4$  はそれぞれ独立して水素原子、炭素数が $1\sim5$ のアルキル基、または炭素数が $1\sim5$ のアルコキシル基を表す。)で表されるベンツイミダゾロン化合物を提供する。

## 【発明の効果】

[0011]

本発明の一般式(1)で表される新規なベンツイミダゾロン化合物は、染料や顔料もしくはその他の有機化学品の中間体及び着色剤として有用である。

また、一般式 (1) における  $R_1$  、  $R_2$  、  $R_3$  および  $R_4$  がすべて水素原子である式 (2)

【0012】 【化5】

で表される化合物は、染料や顔料もしくはその他の有機化学品の中間体の他、鮮やかな赤色、黄色、赤紫色、青み赤色といった異なる色相を呈するので、着色剤としても有用である。

【発明を実施するための最良の形態】

[0013]

一般式(1)で表される(以下、化合物(1)と言う。)本発明のベンツイミダゾロン化合物は、式(5)

[0014]

【化6】

で表される化合物と、式(5)で表される化合物に対してそれぞれ1当量の一般式(6) 【0015】 【化7】

$$\bigcirc \bigvee_{N=1}^{R_1} \bigvee_{NH_2}^{NH_2}$$
 (6)

(式中、 $R_1$  および $R_2$  はそれぞれ一般式 (1) における $R_1$  および $R_2$  と同じ基を表す。)で表される化合物と、1 当量の一般式 (7)

【0016】 【化8】

$$\begin{array}{ccc}
R_4 & & & \\
N & & & \\
N & & & \\
R_3 & & & 
\end{array}$$
(7)

(式中、 $R_3$  および $R_4$  はそれぞれ一般式(1)における $R_3$  および $R_4$  と同じ基を表す。)で表される化合物を1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、ジメチルスルホキシド、<math>N, N-ジメチルホルムアミド、<math>n-メチル-2-ピロリドンなどの非プロトン性極性溶媒中、硫酸、塩酸、リン酸などの酸の存在下、<math>150~180 の適宜な温度で8~14 時間反応させた後、室温まで冷却し、析出した結晶を通常の方法によりろ過、洗浄、乾燥、粉砕することにより得ることができる。

### [0017]

また、同様の製造方法において、まず第1工程として式(5)で表される化合物と等しい 当量の一般式(6)で表される化合物を反応させることにより、式(5)で表される化合 物に一つの一般式(6)で表される化合物が結合した化合物を得、第2工程としてこの化 合物に、さらに式(5)で表される化合物と等しい当量の一般式(7)で表される化合物 を反応させることで、より選択的に化合物(1)を得ることが可能である。

【0018】 【化9】

また、それぞれ1当量の一般式(6)で表される化合物及び一般式(7)で表される化合物の代わりに、2当量の一般式(6)で表される化合物を用いた場合は、一般式(8)(式中、 $R_1$  および $R_2$  は一般式(1)における $R_1$  および $R_2$  と同じ意味を表す。)で表される対称構造の化合物(以下、化合物(8)と言う。)を得ることができる。

[0019]

また、化合物(1)を $90\sim120$  でのポリリン酸中で $2\sim4$  時間加熱した後、氷水中に投入することにより一般式(9)

[0020]

【化10】

(式中、R1、R2、R3 およびR4 はそれぞれ一般式(1)におけるR1、R2、R3出証特2004-3079218



および $R_4$ と同じ基を表す。)で表される化合物を得ることができる。このため、化合物 (1) は、一般式 (9) の製造中間体としても有用である。

### [0021]

一般式(1)の $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  および $R_4$  は、水素原子または、炭素数 $1\sim3$ のアルキル基が好ましい。特にすべてが水素原子である場合が好ましい。また、 $R_1$  と $R_2$  及び  $R_3$  と $R_4$  の組み合わせが、水素原子と炭素数 $1\sim3$  のアルキル基との組み合わせが好ましい。この場合、水素原子とエチル基との組み合わせが更に好ましい。

### [0022]

一般式(1)の $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  および $R_4$  がすべて水素原子である、式 (2) で表される化合物(以下、化合物(2) と言う。)も、同様の方法で製造することが出来る。

### [0023]

### 【化11】

### [0024]

本製造方法により得られる化合物(2)の結晶は、鮮やかな赤色の色相を呈するため、そのままの状態でも顔料として使用することができるが、さらに、隠蔽力や着色力、耐光性を高めることを目的として、溶媒中での熟成操作により粒子を大きくすることや、粒径を制御することが可能である。

ここで用いられる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族系溶媒、メタノール、ブタノール、イソブタノールなどのアルコール系溶媒などを挙げることができる。

#### [0025]

熟成後の結晶を通常の方法によりろ過、洗浄、乾燥、粉砕を行うことにより、鮮やかな赤色を呈する結晶(着色剤(A))が得られる。

得られた赤色結晶は、 $Cu-K\alpha$ 特性X線に対するブラッグ角 $2\theta$ が9.9 $\pm$ 0.2°、 $12.8\pm0.2$ °、 $15.0\pm0.2$ °及び $25.0\pm0.2$ °に回折ピークを有する結晶である。以下の説明において本結晶を $\alpha$ 型結晶と定義する。

#### [0026]

本発明の化合物(2)は、以下に示す結晶変換工程により、黄色(着色剤(B))、赤紫色(着色剤(C))、青み赤色(着色剤(D))の色相を呈する結晶を得ることができる。

### [0027]

#### (結晶変換工程1(着色剤(B)))

前記赤色である化合物(2)のα型結晶をN,N-ジメチルホルムアミド溶媒中、60~90℃の温度で加熱を行うことにより、赤色結晶が徐々に黄色結晶へと変化する。6時間以上加熱した後、室温まで冷却し、通常の方法でろ過、洗浄、乾燥を行うことにより、鮮やかな黄色を呈する結晶が得られる。

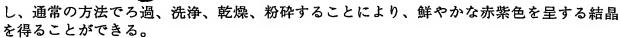
### [0028]

得られた黄色結晶は、 $\alpha$ 型結晶とは異なり、 $Cu-K\alpha$ 特性X線に対するプラッグ角  $2\theta$ が  $14.3\pm0.2^{\circ}$ 、 $16.6\pm0.2^{\circ}$ 、 $24.2\pm0.2^{\circ}$  及び  $24.8\pm0.2^{\circ}$  に回折ピークを有する結晶である。以下の説明において本結晶を $\beta$ 型結晶と定義する。

#### [0029]

#### (結晶変換工程 2 (着色剤 (C)))

前記赤色である化合物 (2) のα型結晶を、食塩などの摩砕媒体およびジエチレングリコールなどの液状摩砕助剤とともにニーダーなどにより摩砕処理した後、摩砕混練物を摩砕媒体および液状摩砕助剤が溶解し、かつ化合物 (2) が溶解しないような溶媒に解こう



### [0030]

得られた赤紫色結晶は、 $\alpha$ 型および $\beta$ 型結晶とは異なり、 $Cu-K\alpha$ 特性 X線に対するブラッグ角  $2\theta$  が 9 .  $9 \pm 0$  .  $2^{\circ}$  、 14 .  $3 \pm 0$  .  $2^{\circ}$  、 16 .  $3 \pm 0$  .  $2^{\circ}$  、 24 .  $5 \pm 0$  .  $2^{\circ}$  及び 26 .  $0 \pm 0$  .  $2^{\circ}$  に回折ピークを有する結晶である。以下の説明において本結晶を $\gamma$ 型結晶と定義する。

### [0031]

#### (結晶変換工程3 (着色剤(D)))

前記赤色である化合物(2)の $\alpha$ 型結晶を、濃硫酸に溶解した後、氷水中に投入し再析出させることにより、青み赤色の結晶が析出する。得られた青み赤色スラリーを、通常の方法でろ過、洗浄、乾燥、粉砕することにより、鮮やかな青みの赤色を呈する結晶を得ることができる。

### [0032]

得られた青み赤色結晶は、 $\alpha$ 型、 $\beta$ 型および $\gamma$ 型結晶とは異なり、 $Cu-K\alpha$ 特性 X線に対するブラッグ角  $2\theta$  が 12 、 $8\pm0$  、 $2^\circ$  、15 、 $8\pm0$  。 $2^\circ$  、25 。 $0\pm0$  。  $2^\circ$  及び 26 。  $5\pm0$  。  $2^\circ$  に回折ピークを有する結晶である。以下の説明において本結晶を  $\delta$ 型結晶と定義する。

### [0033]

表 1 に着色剤ごとに結晶型、結晶変換工程、色相および $Cu-K\alpha$ 特性X線ピークをまとめた。

### [0034]

### 【表1】

	着色剤 (A)	着色剤 (B)	着色剤 (C)	着色剤 (D)
結晶型	a 型結晶	β型結晶	γ型結晶	δ型結晶
結晶変換工程	_	N, Nージメチ	ニーダーなどに	硫酸溶解後、水
		ルホルムアミド	よる摩砕処理	に投入し析出
		による加熱		
色相	赤色	黄色	赤紫色	背み赤色
Cu一Ka特性	9.9°	14.3°	9.9°	12.8°
X線ピーク	12.8°	16.6°	14.3°	15.8°
(±0.2°)	15.0°	24.2°	16.3°	25.0°
	25.0°	24.8°	24.5°	26.5°
			26.0°	

### [0035]

従来のベンツイミダゾロン顔料の中で、分子内にナフタレン環を有する顔料は赤色系の 色相を、ナフタレン環を有しない顔料は黄色系から燈色系の色相を示す。

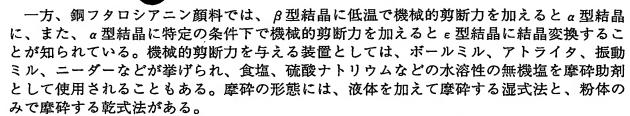
#### [0036]

本発明の化合物 (2) は分子内に一つの芳香環を有しているが、この芳香環に結合している二つのアミノ基と二つのカルボン酸エステル基がそれぞれ分子内水素結合を形成すると、芳香環を含む連続した3つの六員環を形成する。この3つの六員環により形成された π平面が発色団となり、従来のナフタレン骨格を含有するベンツイミダゾロン顔料と同様の赤色の色相を呈する結晶になると考えられる。

#### [0037]

また、有機溶剤などの加熱処理により分子内の水素結合が切断された場合、分子内の発色団となっていたπ平面を形成する部分が芳香環のみとなるため、発色団としての寄与が小さくなり、従来のナフタレン骨格を有していないベンツイミダゾロン顔料と同様に黄色の色相を呈する結晶になると考えられる。

#### [0038]



銅フタロシアニン顔料の他の結晶変換として、β型結晶を濃硫酸中に溶解したのち、水で希釈することによりα型結晶となることが知られている。この方法は、硫酸濃度によりアシッドペースティング法あるいはアシッドスラリー法と呼ばれ、結晶変換するだけでなく粒子が微細化するので、α型銅フタロシアニン顔料の工業的製法となっている。

### [0039]

本発明の化合物 (2) の赤色の  $\alpha$  型結晶が、赤紫色の  $\gamma$  型結晶や青み赤色の  $\delta$  型結晶へと結晶変換したのも銅フタロシアニン顔料の結晶変換と同様のメカニズムによるものと考えられる。

### [0040]

塗料やインキでは所望の色相を得る目的で調色を行うが、しばしば色別れが問題となる。これは、骨格の異なる顔料からなる塗料やインキを混合することによる顔料の凝集が原因である。しかしながら、本発明の化合物(2)は同一骨格で4色の色相を有するため、化合物(2)を用いた塗料やインキを用いることにより調色後の色別れを抑制することが可能となるため、本発明の着色剤は着色剤組成物の成分として有用に使用することができる。特に本発明の着色剤を少なくとも2種以上含有する着色剤組成物は、調色後の色別れが起こりにくく、着色剤組成物として有用である。

### [0041]

本発明の新規ベンツイミダゾロン化合物は、印刷インキ、塗料、着色プラスチック、トナー、インクジェット用インキ、カラーフィルターなどの着色剤として有用である。さらに、本化合物は、ベンツイミダゾロン顔料の中間体としても有用である。

#### 【実施例】

#### [0042]

以下、本発明を実施例により説明する。特に断わりのない限り「部」、「%」は質量基準である。

#### [0043]

### (実施例1)

5-アミノベンツイミダゾロン43.6部、コハク酸ジメチルエステル30部、濃硫酸13.4部を1,3-ジメチルー2-イミダゾリジノン750部中に加え、180℃で14時間撹拌した。室温まで冷却した後、析出物をろ過し、1,3-ジメチルー2-イミダゾリジノン200部、アセトン600部で洗浄を行い、110℃で8時間減圧乾燥して鮮やかな赤色結晶17.7部(収率28%)を得た。得られた赤色結晶の赤外分光分析、FD-MS分析を行ったところ、下記の結果が得られた。

#### [0044]

### <赤外分光分析>

3200cm<sup>-1</sup>:イミダゾロン環のアミドのN-H伸縮振動

1720cm<sup>-1</sup>:メチルエステルのC=O伸縮振動

1695cm<sup>-1</sup>:イミダゾロン環のC=O伸縮振動

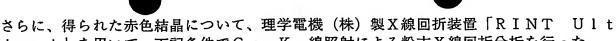
1220cm<sup>-1</sup>:メチルエステルのC-O伸縮振動

#### [0045]

#### < FD-MS>

質量分析の結果、化合物(2)(分子量488)の分子イオンピークが検出された。 上記の分析結果からこの化合物は式(2)で表される化学構造を有することが確認された

#### [0046]



ima+」を用いて、下記条件でCu-Kα線照射による粉末X線回折分析を行った。

使用電力:40kV、30mA サンプリング角度: 0.020°

発散・散乱スリット: (1/2)

発光スリット: 0.3 mm スキャンスピード:2°/分

図1にそのX線回折パターンを示す。化合物(2)の赤色結晶は、 $Cu-K\alpha$ 特性X線に 対するブラッグ角 2 θ が 9.9 ± 0.2°、12.8 ± 0.2°、15.0 ± 0.2°及 び25.0±0.2°に回折ピークを有している。

### [0047]

### (実施例2)

実施例1で得られた赤色結晶2部をジメチルホルムアミド100部中に加え、90℃で 6時間撹拌した。室温まで冷却した後、スラリーをろ過し、アセトン50部で洗浄を行い 、110℃で8時間減圧乾燥して鮮やかな黄色結晶1.6部(収率80%)を得た。

得られた黄色結晶について、実施例1と同様の手法により粉末X線回折分析を行った。 図 2 にその X 線回折パターンを示す。 該結晶は  $\alpha$  型結晶と異なり、 C u u u u 特性 u u u対するブラッグ角 2 θ が 1 4. 3 ± 0. 2°、 1 6. 6 ± 0. 2°、 2 4. 2 ± 0. 2° 及び24.8±0.2°に回折ピークを有している。

### [0048]

#### (実施例3)

食塩150部と実施例1で得られた赤色結晶15部を少量のジエチレングリコールとと もにニーダーにより混練摩砕した。混練物を1000部の60℃のお湯に解こうし、ろ過 を行った。ウェットケーキを1000部の60℃のお湯に解こうし、ろ過を行う洗浄工程 を3回繰り返した。洗浄後のウェットケーキを110℃で8時間減圧乾燥し、鮮やかな赤 紫色結晶13.5部を得た。

得られた赤紫色結晶について、実施例1と同様の手法により粉末X線回折分析を行った 。図3にそのX線回折パターンを示す。該結晶は $\alpha$ 型および $\beta$ 型結晶と異なり、Cu-K $\alpha$ 特性X線に対するブラッグ角  $2\theta$  が 9 .  $9 \pm 0$  . 2 、 14 .  $3 \pm 0$  . 2 、 16 . 3±0.2°、24.5±0.2°及び26.0±0.2°に回折ピークを有している。

### [0049]

#### (実施例4)

実施例1で得られた赤色結晶2部を濃硫酸(硫酸濃度95%以上)10部に溶解した。 この硫酸溶液を100部の水中に投入しところ、赤色晶が析出しスラリー状となった。こ のスラリーをろ過したのち、ろ液が中性になるまで水洗を行った。洗浄後のウェットケー キを110℃で8時間減圧乾燥し、青み赤色結晶1.8部を得た。

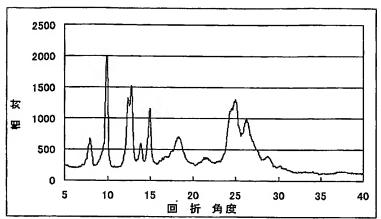
得られた青み赤色結晶について、実施例1と同様の手法により粉末X線回折分析を行っ た。図4にそのX線回折パターンを示す。該結晶は $\alpha$ 型、 $\beta$ 型および $\gamma$ 型結晶とも異なり , CuーKα特性X線に対するブラッグ角2θが12.8±0.2°、15.8±0.2 、25.0±0.2°及び26.5±0.2°に回折ピークを有している。

#### 【図面の簡単な説明】

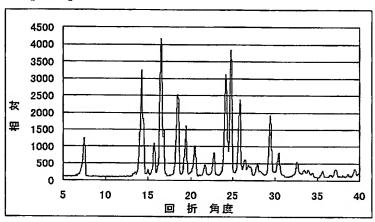
#### [0050]

- 【図1】実施例1で得た本発明の化合物(2)のα型結晶のX線回折図である。
- 【図2】実施例2で得た本発明の化合物(2)のβ型結晶のX線回折図である。
- 【図3】実施例3で得た本発明の化合物(2)のγ型結晶のX線回折図である。
- 【図4】実施例4で得た本発明の化合物(2)の8型結晶のX線回折図である。

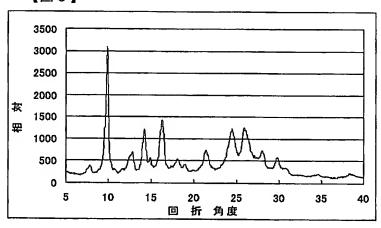
【書類名】図面 【図1】

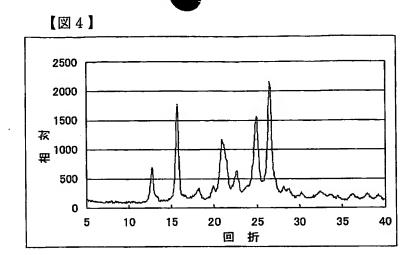


【図2】



【図3】







【要約】

【課題】 新規ベンツイミダゾロン化合物及び着色剤を提供すること。

【解決手段】 一般式(1)

【化1】

$$\begin{array}{c|c}
R_1 & COOCH_3 & R_3 \\
\hline
N & H_3COOC & H & R_4
\end{array}$$
(1)

(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  および $R_4$  はそれぞれ独立して水素原子、炭素数が $1\sim5$ のアルキル基、または炭素数が $1\sim5$ のアルコキシル基を表す。)で表されるベンツイミダゾロン化合物。 一般式(1)において、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  および $R_4$  がすべて水素原子である化合物は、赤色を呈するとともに、結晶変換工程により黄色、赤紫色、青み赤色の異なる色相を呈する着色剤を提供する。

【選択図】 なし



# 認定・付加情報

特許出願の番号 特願2003-429203

受付番号 50302130699

書類名 特許願

担当官 第六担当上席 0095

作成日 平成16年 1月 6日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成15年12月25日

【特許出願人】

【識別番号】 000002886

【住所又は居所】 東京都板橋区坂下3丁目35番58号

【氏名又は名称】 大日本インキ化学工業株式会社

【代理人】 申請人

【識別番号】 100088764

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋3丁目7番20号 大日本イ

ンキ化学工業株式会社内

【氏名又は名称】 高橋 勝利



# 特願2003-429203

# 出願人履歴情報

識別番号

[000002886]

1. 変更年月日 [変更理由]

1990年 8月17日

住所

新規登録

東京都板橋区坂下3丁目35番58号

大日本インキ化学工業株式会社